

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 29 日 (29.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 01/90227 A1**

(51) 国際特許分類: C08J 5/18, C08L 23/10, B32B 27/32

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/04269

(22) 国際出願日: 2001 年 5 月 22 日 (22.05.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-151446 2000 年 5 月 23 日 (23.05.2000) JP  
特願2000-155798 2000 年 5 月 26 日 (26.05.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都墨田区横網一丁目6番1号 Tokyo (JP).

Yasushi) [JP/JP]; 〒214-0023 神奈川県川崎市多摩区長尾5-10-14 第1丸池ハイツ203号 Kanagawa (JP). 遠藤雅彦 (ENDO, Masahiko) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目8番27号 巴町アネックス2号館4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 瀬田 寧 (SETA,

(54) Title: FILM

(54) 発明の名称: フィルム

(57) Abstract: A wrap film or shrink film made of a resin composition which comprises [I] 1 to 99 wt.% propylene polymer having (1) a mesopentad content (mmmm) of 0.2 to 0.6 and (2) a racemic pentad content (rrrr) satisfying the relationship  $[rrrr / (1 - mmmm)] < 0.1$  and [II] 99 to 1 wt.% olefin polymer. The film has such properties that there is no fear that the film may generate chlorine-derived toxic gases, such as hydrogen chloride and dioxins, upon incineration after discard.

(57) 要約:

本発明のフィルムは、(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が 0.2 ~ 0.6、(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が  $[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$  を満たすプロピレン重合体 [I] 1 ~ 99 質量%、及びオレフィン系重合体 [II] 99 ~ 1 質量%からなる樹脂組成物から形成されてなるラップフィルム又はシュリンクフィルムであり、廃棄焼却時に塩素由来の塩化水素ガス、ダイオキシンなどの有毒ガス等が発生する恐れがない等の特性を有するものである。



WO 01/90227 A1

## 明 細 書

### フィルム

#### 技術分野

本発明は、フィルムに関し、詳しくは業務用あるいは家庭用ラップフィルム及び包装用、その他に使用されるシュリンクフィルムに関し、特に塩素を含まず、環境にやさしく、安全性に優れると共に、ラッピング性、透明性、変形復元性などラップフィルムとしての要求特性を満足することができるラップフィルムに関するものである。また、特に塩素を含まず、環境にやさしく、安全性、透明性、光沢度などに優れると共に、低温収縮包装性、特に被包装物品の強度が比較的弱い場合であっても被包装物品の変形がなく外観良好に包装することができるシュリンクフィルムに関するものである。

#### 背景技術

従来、青果、精肉、魚類あるいはこれらの加工食品、惣菜などの調理済食品などは、軽量発泡樹脂製トレーに載せてフィルムでラッピングして百貨店、スーパー、食料品店などで販売されている。また、家庭においても、食料品の冷凍、冷蔵などでの保存、電子レンジでの加熱時などの際に、容器などに入れラッピングすることが行われている。

このラッピングフィルムとしては、透視性、ラッピング仕上がり外観、ラッピング効率、耐突き刺し性、指で押した場合の変形復元性などの特性が求められている。これらのラッピング特性を満足できるフィルムとして、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリ

デン（P V D C）などのポリ塩化ビニル系樹脂が一般的に多量に使用されている。

しかしながら、ポリ塩化ビニル（P V C）、ポリ塩化ビニリデン（P V D C）などのポリ塩化ビニル系樹脂は、分子構造中に塩素を含有しているため、使用後廃棄された後の焼却処理により有害な、塩化水素ガス、ダイオキシンなどを発生させることが環境面から問題視されてきている。さらに、ラップフィルムとしての軟質化のために多量に配合されている可塑剤の溶出も安全性の観点から問題視されている。

これらの問題点の解消のために、ポリエチレン系フィルムやポリプロピレン系フィルムを用いる試みもなされ一部実用化されている。しかしながら、ポリエチレン系フィルムは低温特性はよいものの耐熱性が低く、また、ポリプロピレン系フィルムは耐熱性は高いものの低温特性が低い問題点がある。さらに、ポリエチレン系、ポリプロピレン系どちらにあっても、トレーなどへの粘着力、フィルム同士の粘着力が不十分である問題点がある。

このため、たとえば、プロピレン系樹脂に、エチレンープロピレンゴム、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロック共重合体、変成ポリオレフィン、ポリブテン、炭化水素樹脂、粘着性付与助剤などを配合する方法が各種提案されている。しかしこれらの配合剤はポリプロピレン系樹脂との相溶性が必ずしも十分でなく、表面の荒れ、透明性の低下、製膜性の低下、あるいは粘着性付与助剤である低分子量化合物のブリードなど新たな問題点がある。

他のラップフィルムとして、特開平 1 1 - 2 9 9 6 7 号公報には、ポリプロピレン系樹脂（A）5 0 ～ 9 8 質量部及び密度が 0 . 9 0 0 g / c m <sup>3</sup> 以下のエチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合体（B）2 ～

50質量部からなる樹脂組成物から形成されたラップフィルム、特開平11-29968号公報には、ポリプロピレン系樹脂(A)

100質量部に対して、油脂(B)1~15質量部含有する樹脂組成物からなるラップフィルムが開示されている。しかしながら、ラップフィルムとしての粘着性を確保するためには、実質的にポリブテンや油脂などの低分子量化合物の添加が必要である点から従来の方法と何ら変わらないものである。

特開2000-44742号公報には、(イ)80以上のアイソタクチック指数を有するポリプロピレン成分、20~60質量%、及び(ロ)50~95質量%のエチレンを含有する、エチレンと炭素数4以上のオレフィンとの共重合体成分であって、25℃におけるキシレンに不溶性の結晶性ポリエチレンを有する結晶成分(I)、25~95質量%と、25℃キシレンに可溶性である非晶成分

(II)、5~75質量%とからなる共重合体成分、40~80質量%からなる軟質ポリプロピレン系樹脂を含有するフィルムが開示されている。しかしながら、ラップフィルムとしての評価は、単層フィルムではなくプロピレン-エチレン-ブテン-1共重合体やエチレン-酢酸ビニル共重合体を両外層とした多層フィルムであり、実質的にラップフィルムとしての特性はポリプロピレン系樹脂を生かしたものではなく、また透明性のレベルも十分なものではない。

したがって、これらの塩素を含有しないポリオレフィン系樹脂からなるラップフィルムは、耐環境性の問題は解決できるものの、ポリ塩化ビニル系樹脂のラップフィルムのレベルには及ばず依然としてポリ塩化ビニル系樹脂からなるラップフィルムが広く使用されているのが実情である。

一方、加熱収縮性を有するフィルム(シュリンクフィルム)を用

いて、被包装体を包んだ後、加熱炉を通して該フィルムを収縮させることで被包装体に密着、または複数からなる被包装体を結束する熱収縮包装は、カップ麺の外装、ノート、ティッシュペーパーなどの集積包装などに多用されている。

現在、熱収縮包装分野で利用されているシュリンクフィルムとしては、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）などのポリ塩化ビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂などからなる延伸フィルムが用いられている。シュリンクフィルムには、包装作業時の熱収縮性、耐溶融破袋性、熱溶断シーリング性、ホットスリップ性、包装後の透明性、高光沢性、機械的強度、包装後の外観（皺なく耳などがきれいに密着すること）などが求められる。これらの特性を満足するものとしてポリ塩化ビニル系樹脂からなるシュリンクフィルムが一般的に使用されてきた。

しかしながら、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）などのポリ塩化ビニル系樹脂は、分子構造中に塩素を含有しているため、使用後廃棄された後の焼却処理により塩素に由来する塩化水素、ダイオキシンなどの有害物質を発生させることが環境面から問題視されてきている。さらに、シュリンクフィルムとしての軟質化のために多量に配合されている可塑剤の溶出も安全性の観点から問題視されている。また、ポリ塩化ビニル系樹脂は熱収縮包装時の収縮工程での加熱時に悪臭が発生するなど包装作業環境面からも改善が求められている。

これらの問題点の解消のために、ポリエチレン系フィルムやポリプロピレン系フィルムを用いる試みもなされ実用化されている。しかしながら、ポリエチレン系フィルムは低温特性はよいものの耐熱性が低く、耐溶融破袋性に劣り、また、ポリプロピレン系フィルム

は耐熱性は高いものの低温特性に劣り、収縮工程での加熱温度が高くなると共に、熱収縮応力により被包装体の変形により包装後の外観が悪化し商品価値が低下するなどの問題点が指摘されている。さらに、透明性、光沢などの点でポリ塩化ビニル系樹脂に見劣りし、その使用分野は制限されているのが実情である。

この為、ポリプロピレン系樹脂を用いたシュリンクフィルムの改良が各種提案されている。例えば、①特開平 7 - 3 0 4 8 8 2 号公報には、ポリブテン成分が 0. 0 1 ~ 5 質量%、ポリプロピレン成分が 1 ~ 7 0 質量%、プロピレン-エチレンランダム共重合体成分が 2 5 ~ 9 8. 9 9 質量%であり、該プロピレン-エチレンランダム共重合体成分はエチレンに基づく単量体単位を 1 0 ~ 4 0 モル%、プロピレンに基づく単量体成分を 9 0 ~ 6 0 モル%含むランダム共重合体からなる特定の物性を有するポリオレフィン系樹脂延伸シュリンクフィルムが提案されている。

また、②特開平 9 - 1 7 6 3 3 5 号公報には、オルトジクロルベンゼンを溶媒とした温度上昇溶離分別法による溶出曲線のピーク温度が 9 0 ~ 1 1 0 °C、該溶出曲線より算出される溶出積算質量分率が、2 0 °C 以下で 0 ~ 1 0 質量%、2 0 ~ 1 0 0 °C で 6 0 ~ 8 0 質量%、1 0 0 ~ 1 3 0 °C で 1 0 ~ 4 0 質量%である結晶性ポリプロピレンを主成分とするシュリンクフィルムが提案されている。この結晶性ポリプロピレンは、具体的には、(a) ポリプロピレン成分、または、プロピレンに基づく単量体単位を 9 0 モル%より多く含むプロピレン系ランダム共重合体 1 ~ 7 0 質量%と (b) エチレンに基づく単量体単位が 1 0 ~ 4 0 モル%であるランダム共重合体 3 0 ~ 9 9 質量%を含むブロック共重合体を用いるものである。

さらに、③特開平 1 0 - 1 5 2 5 3 1 号公報には、プロピレンと

エチレンとのランダム共重合体であって、共重合体のエチレン単位の含有量、メルトインデックス、沸騰ジエチルエーテル抽出量、融点などが特定の関係を満足し、アイソタクチックトライアット分率が、98mol%以上であるプロピレン系ランダム共重合体を用いる延伸フィルムが開示されている。

これらのポリプロピレン系樹脂は、いずれにしても、プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を主成分とするものであり、延伸温度の低下、すなわち、収縮包装時の加熱温度は低くできるという点では改良されている。しかしながら、各公報の実施例の記載より明らかなように、透明性や光沢が依然として十分でなく包装物品の商品価値の観点からは、従来多用されているポリ塩化ビニル系樹脂のレベルには及ばないものである。

### 発明の開示

本発明は、ラッピング性、透明性、変形復元性、耐突き刺し性などラップフィルムとしての特性を有すると共に、塩素を含有せず、廃棄焼却時に塩素に由来する塩化水素、ダイオキシンなどの有害物質の発生の恐れのない地球環境に優しいラップフィルムを提供することを目的とするものである。

また、本発明は、シュリンクフィルムとして要求される良好な熱収縮性を有し、低温での収縮が可能であると共に、従来のポリプロピレン系樹脂が有する透明性、光沢などが更に改良されたポリ塩化ビニル系樹脂に匹敵する特性を有すると共に、塩素を含有せず、廃棄焼却時に塩化水素、ダイオキシンなどの有害物質の発生の恐れのない地球環境に優しいオレフィン系樹脂からなるシュリンクフィルムを提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定のプロピレン重合体とオレフィン系重合体からなる組成物を製膜してなるフィルムが、本目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は、

〔１〕 下記の（１）及び（２）を満たすプロピレン重合体〔Ⅰ〕  
 １～９９質量％、

（１）メソペンタッド分率（ $m m m m$ ）が０．２～０．６である

（２）ラセミペンタッド分率（ $r r r r$ ）と（ $1 - m m m m$ ）が下記の関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$$

及びオレフィン系重合体〔Ⅱ〕９９～１質量％からなる樹脂組成物から形成されてなるラップフィルム。

〔２〕 プロピレン重合体〔Ⅰ〕が下記の（３）を満たすプロピレン重合体である前記〔１〕記載のラップフィルム。

（３）テトラリン中１３５℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が１～３デシリットル／ｇである

〔３〕 プロピレン重合体〔Ⅰ〕が下記の（４）を満たすプロピレン重合体である前記〔１〕または〔２〕記載のラップフィルム。

（４）昇温クロマトグラフィーにおける２５℃以下で溶出する成分量（ $W_{25}$ ）が２０～１００質量％である

〔４〕 プロピレン重合体〔Ⅰ〕が２個の架橋基を介して架橋構造を形成してなる遷移金属化合物と助触媒からなるメタロセン触媒を用いて重合されたものである前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のラップフィルム。

〔５〕 オレフィン系重合体〔Ⅱ〕がプロピレン系重合体である前記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のラップフィルム。



〔 6 〕 前記〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層有する多層ラップフィルムを提供するものである。

また、本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定のプロピレン重合体とオレフィン系重合体からなる樹脂組成物を製膜してなるフィルムを延伸して得られた延伸フィルムが、本目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、

〔 7 〕 下記の（ 1 ）及び（ 2 ）を満たすプロピレン重合体〔 I 〕 1 ～ 9 9 質量％、

（ 1 ）メソペンタッド分率（ m m m m ）が 0 . 2 ～ 0 . 6 である

（ 2 ）ラセミペンタッド分率（ r r r r ）と（ 1 - m m m m ）が下記の関係を満たす

$$[ r r r r / ( 1 - m m m m ) ] \leq 0 . 1$$

及びオレフィン系重合体〔 I I 〕 9 9 ～ 1 質量％からなる樹脂組成物から形成されてなる延伸シュリンクフィルム。

〔 8 〕 プロピレン重合体〔 I 〕が下記の（ 3 ）を満たすプロピレン重合体である〔 7 〕記載のシュリンクフィルム。

（ 3 ）テトラリン中 1 3 5 ℃にて測定した極限粘度〔  $\eta$  〕が 1 ～ 3 デシリットル／ g である

〔 9 〕 プロピレン重合体〔 I 〕が下記の（ 4 ）を満たすプロピレン重合体である〔 7 〕または〔 8 〕記載のシュリンクフィルム。

（ 4 ）昇温クロマトグラフィーにおける 2 5 ℃以下で溶出する成分量（ W 2 5 ）が 2 0 ～ 1 0 0 質量％である

〔 1 0 〕 プロピレン重合体〔 I 〕が 2 個の架橋基を介して架橋構造を形成してなる遷移金属化合物と助触媒からなるメタロセン触媒

を用いて重合されたものである〔7〕～〔9〕のいずれかに記載のシュリンクフィルム。

〔11〕 オレフィン系重合体〔I〕がプロピレン系重合体である〔7〕～〔10〕のいずれかに記載のシュリンクフィルム。

〔12〕 〔7〕～〔11〕のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する多層シュリンクフィルムを提供するものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムは、特定のプロピレン重合体〔I〕99～1質量%及びオレフィン系重合体〔II〕1～99質量%からなる樹脂組成物から形成されたフィルムからなるものである。すなわち、本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムは、この特定のプロピレン重合体を必須成分として含有する樹脂組成物を製膜してなるものである。以下、本発明のラップフィルム及びシュリンクフィルムについて詳しく説明する。

本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムで用いられる特定のプロピレン重合体〔I〕は、下記の（1）及び（2）を満たすものである。

（1）メソペンタッド分率（ $m m m m$ ）が0.2～0.6である

（2）ラセミペンタッド分率（ $r r r r$ ）と（ $1 - m m m m$ ）が下記の関係を満たす

$$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.1$$

本発明におけるプロピレン重合体〔I〕としては、前記範囲を満たせばよいが、メソペンタッド分率（ $m m m m$ ）が0.3～0.5であることが好ましく、ラセミペンタッド分率（ $r r r r$ ）と（1

— m m m m) が、

$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.08$  であることが好ましく、

$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.06$  であることがより好ましく、

$[r r r r / (1 - m m m m)] \leq 0.05$  であることが特に好ましい。

プロピレン重合体〔I〕の、(1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 0.6 を超える場合、及び (2) ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) の関係が満たされない場合は、組成物を製膜して得られたフィルムがラップフィルムとして要求される特性であるラッピング性、柔軟性、透明性、変形復元性、耐突き刺し性などを確保することができにくくなる。また、(1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 0.2 未満の場合は製膜安定性、添加剤のブリードによるトラブル発生、強度の低下などからラップフィルムとして適当でなくなる。

一方、シュリンクフィルムにおいて、プロピレン重合体〔I〕の、(1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 0.6 を超える場合、及び (2) ラセミペンタッド分率 (r r r r) と (1 - m m m m) の関係が満たされない場合は、シュリンクフィルムの熱収縮により被包装体の変形が生じ易く、熱収縮包装後の外観に劣るものとなり易く、場合によっては被包装体の破損の原因となる場合がある。また、(1) メソペンタッド分率 (m m m m) が 0.2 未満の場合は製膜安定性、添加剤のブリードによるトラブル発生、強度の低下などからシュリンクフィルムとして適当でなくなる。

本発明で用いるプロピレン重合体〔I〕を特定する、メソペンタ

ッド分率 (mmmm) とは、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 6, 925 (1973)」で提案された方法に準拠し、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルのメチル基のシグナルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのメソ分率である。これが大きくなると、立体規則性が高くなることを意味する。前記プロピレン重合体のメソペンタッド分率 (mmmm) が 0.2 未満では、フィルムのべたつき性により製膜が困難となる場合がある。また、0.6 を超えると柔軟性や粘着性の低下によりラッピング性が十分とならない場合がある。

同じくラセミペンタッド分率 (rrrr) とは、ポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位でのラセミ分率である。[rrrr / (1 - mmmm)] は、上記のペンタッド単位の分率から求められ、プロピレン重合体の立体規則性分布の均一さを表す指標である。この値が大きくなると立体規則性分布が広がり、既存触媒系を用いて製造される従来のポリプロピレンのように高立体規則性ポリプロピレン (PP) と非晶性ポリプロピレン (APP) の混合物となり、べたつきが増し製膜性が悪化すると共に透明性が低下することを意味する。前記プロピレン重合体 [I] の [rrrr / (1 - mmmm)] が 0.1 を超えるとべたつきの原因となる。

なお、 $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルの測定は、エイ・ザンベリ (A. Zambelli) 等により「Macromolecules, 8, 687 (1975)」で提案されたピークの帰属に従い、下記の装置及び条件にて行う。

装置：日本電子（株）製 JNM-EX 400 型  $^{13}\text{C}$ -NMR  
装置

方法：プロトン完全デカップリング法

濃度：220 mg / ミリリットル

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90  
：10（容量比）の混合溶媒

温度：130℃

パルス幅：45°

パルス繰り返し時間：4秒

積算：10,000回

本発明で用いられる特定のプロピレン重合体〔I〕としては、前記要件の他に、

（3）テトラリン溶媒中135℃にて測定した極限粘度 $[\eta]$ が1～3デシリットル/gのものが好ましい。ラップフィルムの場合、この極限粘度 $[\eta]$ は、フィルムの製膜性に関係し、Tダイキャスト成形方法が採用される場合には、1.0～2.5デシリットル/g、インフレーション成形方法が採用される場合には、1.5～3.0デシリットル/gが特に好ましい。一方、シュリンクフィルムの場合、この極限粘度 $[\eta]$ は、フィルムの製膜性、延伸性に関係し、テンター二軸延伸成形法、チューブラ二軸延伸成形法のいずれの場合においても、 $[\eta]$ が1.5～3.0デシリットル/gの範囲がより好ましい。ここにおいて $[\eta]$ が、1デシリットル/g未満では、製膜性が低下し、3デシリットル/gを超えると、熔融粘度が高く流動性が低下し同様に製膜性が低下することになる。

さらに、前記（1）、（2）、（3）の要件の他に、

（4）昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量（W25）が20～100質量%であることが好ましく、更に50～100質量%がより好ましい。W25とは、実施例において述べる操作法、装置構成及び測定条件の昇温クロマトグラフィーによ

り測定して求めた溶出曲線における T R E F のカラム温度 25℃において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量（質量％）である。W 25 は、プロピレン重合体が軟質であるか否かを表す指標である。この値が大きくなると弾性率の低い成分が多くなったり、及び／又は立体規則性分布の不均一さが広がっていることを意味する。本発明においては、W 25 が 20％未満では、柔軟性などがなくなり好ましくない。

本発明で用いられる特定のプロピレン重合体〔I〕は、さらに下記の要件を有するものが好ましい。

①ゲルパーミエーション（GPC）法により測定した分子量分布

（ $M_w/M_n$ ）が 4 以下が好ましく、 $M_w/M_n$  が 3.5 以下がより好ましい。分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が 4 を超えると製膜性が低下する場合がある。

なお、上記分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、実施例において述べるゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法により求められる。

②DSC 測定による融解吸熱量  $\Delta H$  が 30 J/g 以下であることが好ましい。この  $\Delta H$  は、軟質であるかないかを表す指標でこの値が大きくなると弾性率が高く、軟質性が低下していることを意味する。

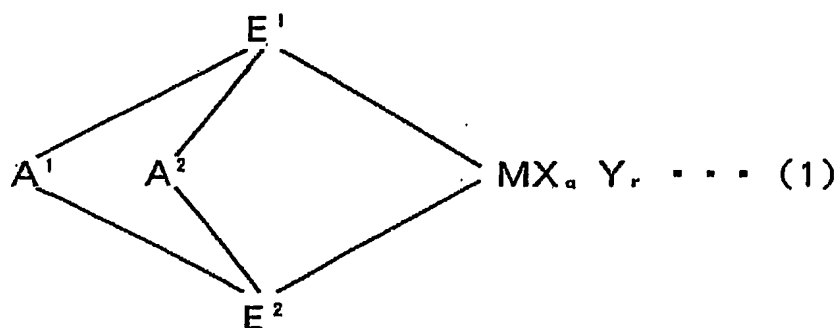
③融点（ $T_m$ ）は、あってもなくてもよいが、軟質性の点からないこと或いは低い値、特に  $T_m$  については 100℃以下であることが好ましい。なお、 $\Delta H$ 、 $T_m$  は、実施例において述べる DSC 測定により求める。

本発明で用いられるプロピレン重合体〔I〕としては、前記特定要件である（1）、（2）を満足するものであればよく、プロピレ

ン以外のモノマーを2質量%以下共重合させたものであっても構わない。モノマーとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられこれらの一種又は二種以上を用いて共重合することにより得られた共重合体であってもよい。

本発明で用いられるプロピレン重合体〔I〕の製造方法としては、前記（1）、（2）の要件を満足するものであれば特に限定はない。たとえば、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物（A）と助触媒（B）を組み合わせ得られるメタロセン触媒を用いてプロピレンを重合または共重合する公知の方法（WO 99/67303 参照）で好ましく製造できる。具体的に、例示すれば、

一般式（1）



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元

素を示し、 $E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成しており、またそれらはたがいに同一でも異なっているとしてもよく、 $X$  は  $\sigma$  結合性の配位子を示し、 $X$  が複数ある場合、複数の  $X$  は同じでも異なっているとしてもよく、他の  $X$ 、 $E^1$ 、 $E^2$  又は  $Y$  と架橋していてもよい。 $Y$  はルイス塩基を示し、 $Y$  が複数ある場合、複数の  $Y$  は同じでも異なっているとしてもよく、他の  $Y$ 、 $E^1$ 、 $E^2$  又は  $X$  と架橋していてもよく、 $A^1$  及び  $A^2$  は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$  又は  $-AlR^1-$  を示し、 $R^1$  は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっているとしてもよい。 $q$  は 1 ～ 5 の整数で  $[(M \text{ の原子価}) - 2]$  を示し、 $r$  は 0 ～ 3 の整数を示す。]

で表される遷移金属化合物 (A) と助触媒 (B) としての、該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成し得る化合物 (B-1) 及びアルミノキサン (B-2) から選ばれる助触媒成分を含有する重合用触媒の存在下、プロピレンの単独重合、またはプロピレンと少量の他の  $\alpha$ -オレフィンとを共重合させる方法が挙げられる。

一般式 (1) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1



, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス  
 (3 - n - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'  
 ' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3  
 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド,  
 (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン)  
 ビス (3 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4  
 , 5 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'  
 - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4 -  
 イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -  
 ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (5, 6  
 - ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジ  
 メチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4, 7 -  
 ジ - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2  
 ' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (4  
 - フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジ  
 メチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス (3 - メチ  
 ル - 4 - i - プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1  
 , 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - ジメチルシリレン) ビス  
 (5, 6 - ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2  
 ' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (4  
 - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルインデ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリ  
 レン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - メチルインデ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン)  
 (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - i - プロピルインデ  
 ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン)

(2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - n - ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' - ジメチルシリレン) (2, 1' - イソプロピリデン) - ビス (3 - トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, など及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができる。

次に、助触媒 (B) 成分の、(B - 1) としての、該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成し得る化合物は、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリ - n - ブチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム, テトラフェニル硼酸メチル (トリ - n - ブチル) アンモニウム, テトラフェニル硼酸ベンジル (トリ - n - ブチル) アンモニウムなどを挙げることができる。(B - 1) は一種用いてもよく、また二種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、(B - 2) としてのアルミノキサンは、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が挙げられる。これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

前記重合用触媒としては、上記 (A) 成分と (B) 成分に加えて (C) 成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。ここで、(C) 成分の有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム, トリエチルアルミニウム, トリイソプロピルアルミニウム, トリイソブチルアルミニウム, ジメチルアルミニウムクロリド, ジエチルアルミニウムクロリド, メチルアルミニウムジクロリド, エチルアルミニウムジクロリド, ジメチルアルミニウムフ

ルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

ここで、プロピレンの重合に際しては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることもできる。該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体あるいはそれ以外の無機担体が好ましい。

重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよいが、塊状重合法、溶液重合法が好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 130^{\circ}\text{C}$ である。また、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー／上記(A)成分(モル比)が、好ましくは $1 \sim 10^8$ 、特に $100 \sim 10^5$ となることが好ましい。さらに、重合時間は通常5分～10時間、反応圧力は通常、常圧 $\sim 20\text{MPa (gauge)}$ 、さらに好ましくは常圧 $\sim 10\text{MPa (gauge)}$ である。

次に、本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムとしての樹脂組成物の他の成分について説明する。他の成分である、オレフィン系重合体〔II〕としては、ポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン-エチレン-ジエン共重合体、高圧法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、密度が $850 \sim 940\text{kg/m}^3$ のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、水素添加スチレン系エラストマー等が挙げ

られる。中でもポリプロピレン、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、密度が $850 \sim 940 \text{ kg/m}^3$ のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体が好ましく、特にプロピレン系重合体が好ましい。これらのオレフィン系重合体は複数用いることもできる。

本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムを形成する樹脂組成物は、前記プロピレン重合体〔I〕 $1 \sim 99$ 質量%とオレフィン系重合体〔II〕 $99 \sim 1$ 質量%からなる。ラップフィルムの場合、好ましくは、前記プロピレン重合体〔I〕 $25 \sim 96$ 質量%とオレフィン系重合体〔II〕 $75 \sim 4$ 質量%からなる。さらに好ましくは、前記プロピレン重合体〔I〕 $40 \sim 92$ 質量%とオレフィン系重合体〔II〕 $60 \sim 8$ 質量%、最も好ましくは、前記プロピレン重合体〔I〕 $50 \sim 90$ 質量%とオレフィン系重合体〔II〕 $50 \sim 10$ 質量%からなるものである。

一方、シュリンクフィルムの場合、好ましくは、前記プロピレン重合体〔I〕 $20 \sim 96$ 質量%とオレフィン系重合体〔II〕 $80 \sim 4$ 質量%からなる。さらに好ましくは、前記プロピレン重合体〔I〕 $30 \sim 94$ 質量%とオレフィン系重合体〔II〕 $70 \sim 6$ 質量%、最も好ましくは、前記プロピレン重合体〔I〕 $40 \sim 92$ 質量%とオレフィン系重合体〔II〕 $60 \sim 8$ 質量%からなるものである。

ここで、前記プロピレン重合体〔I〕の組成比が少ない場合は、柔軟性、透明性、変形復元性、ラッピング性などのラップフィルムとしての性能が低下し、また、逆に多い場合には、製膜安定性に劣り生産性よく安定したフィルムの製造が困難となる場合がある。したがって、その配合比率は、用いるプロピレン重合体〔I〕の、たとえばメソペンタッド分率、 $[\eta]$ などや、オレフィン系重合体

〔ⅠⅠ〕の種類、分子量、熔融粘度などを考慮して、主としてラッピング性を基に適宜選定することができる。

一方、シュリンクフィルムにおいて、前記プロピレン重合体〔Ⅰ〕の組成比が少ない場合は、フィルムの熱収縮により被包装体の変形や破損が起こり易く、包装外観などのシュリンクフィルムとしての性能が低下し、また、逆に多い場合には、製膜安定性、延伸性に劣り生産性よく安定してシュリンクフィルムを製造することが困難となる場合がある。したがって、その配合比率は、用いるプロピレン重合体〔Ⅰ〕の、たとえばメソペンタッド分率、極限粘度 $[\eta]$ などや、オレフィン系重合体〔ⅠⅠ〕の種類、分子量、熔融粘度などを考慮して、主として包装性、製膜性、延伸性を基に適宜選定することができる。

なお、本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムの製造に当たっては、樹脂組成物に所望により、公知の各種添加剤を配合することができる。

所望により用いられる各種添加剤としては、酸化防止剤、中和剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、造核剤又は帯電防止剤等が挙げられる。これらの添加剤は、1種用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤及びイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

リン系酸化防止剤の具体例としては、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリ

スリトールホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 4-ビフェニレン-ジ-ホスホナイト、アデカスタブ1178(旭電化(製))、スミライザーTN P(住友化学(製))、JP-135(城北化学(製))、アデカスタブ2112(旭電化(製))、JPP-2000(城北化学(製))、Weston 618(GE(製))、アデカスタブPEP-24G(旭電化(製))、アデカスタブPEP-36(旭電化(製))、アデカスタブHP-10(旭電化(製))、Sandstab P-E PQ(サンド(製))、フォスファイト168(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(製))等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス{2-[3-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、スミライザーBHT(住友化学(製))、ヨシノックスBHT(吉富製薬(製))、アンテージBHT(川口化学(製))、イルガノックス1076(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(製))、イルガノ

ックス 1 0 1 0 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (製))、アデカスタブ A O - 6 0 (旭電化 (製))、スミライザー B P - 1 0 1 (住友化学 (製))、トミノックス T T (吉富製薬 (製))、T T H P (東レ (製))、イルガノックス 3 1 1 4 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (製))、アデカスタブ A O - 2 0 (旭電化 (製))、アデカスタブ A O - 4 0 (旭電化 (製))、スミライザー B B M - S (住友化学 (製))、ヨシノックス B B (吉富製薬 (製))、アンテージ W - 3 0 0 (川口化学 (製))、イルガノックス 2 4 5 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (製))、アデカスタブ A O - 7 0 (旭電化 (製))、トミノックス 9 1 7 (吉富製薬 (製))、アデカスタブ A O - 8 0 (旭電化 (製))、スミライザー G A - 8 0 (住友化学 (製)) 等が挙げられる。

イオウ系酸化防止剤の具体例としては、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジミリスチル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ジステアリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート)、スミライザー T P L (住友化学 (製))、ヨシノックス D L T P (吉富製薬 (製))、アンチオックス L (日本油脂 (製))、スミライザー T P M (住友化学 (製))、ヨシノックス D M T P (吉富製薬 (製))、アンチオックス M (日本油脂 (製))、スミライザー T P S (住友化学 (製))、ヨシノックス D S T P (吉富製薬 (製))、アンチオックス S (日本油脂 (製))、アデカスタブ A O - 4 1 2 S (旭電化 (製))、S E E N O X 4 1 2 S (シプロ化成 (製))、スミライザー T D P (住友化学 (製)) 等が挙げられる。

これらの中でも、イルガノックス 1 0 1 0 : 物質名 : ペンタエリ

スリチルーテトラキス〔 3 - ( 3 , 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート 〕 、イルガフォス 1 6 8 : 物質名 : トリス ( 2 , 4 - ジー t - ブチルフェニル ) フォスファイト、イルガノックス 1 0 7 6 : 物質名 : オクタデシル - 3 - ( 3 , 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル ) プロピオネート、イルガノックス 1 3 3 0 : 物質名 : 1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス ( 3 , 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) ベンゼン、イルガノックス 3 1 1 4 : 物質名 : トリス ( 3 , 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル ) イソシアヌレート、P - E P Q : 物質名 : テトラキス ( 2 , 4 - ジー t - ブチルフェニル ) 4 , 4 ' - ビフェニレン - ジー フォスファイトが特に好ましい。

本発明において酸化防止剤を用いる場合は、前記プロピレン重合体樹脂組成物 1 0 0 質量部に対し酸化防止剤を 0 . 0 0 1 ~ 1 質量部程度添加すればよい。これにより、黄変等を防ぐことができ好ましい。

上記の酸化防止剤の具体的な使用例を挙げれば、

例 1 : イルガノックス 1 0 1 0	1 , 0 0 0 p p m
P E P - Q	1 , 0 0 0 p p m
例 2 : イルガノックス 1 0 7 6	1 , 2 0 0 p p m
P E P - Q	6 0 0 p p m
イルガフォス 1 6 8	8 0 0 p p m
例 3 : イルガノックス 1 0 1 0	4 0 0 ~ 1 , 0 0 0 p p m
イルガフォス 1 6 8	7 0 0 ~ 1 , 5 0 0 p p m

等が挙げられる。

また、中和剤としては、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ヒドロタルサイト ( D H T -



4 A) : 組成式 :  $Mg_{4.5} Al_2 (OH)_{13} CO_3 \cdot 3.5 H_2 O$ 、 $Li_2 Al_4 (OH)_{12} CO_3 \cdot 3 H_2 O$ 〔水沢化学（製）の「ミズブラック H-1」〕等が特に好ましい。

アンチブロッキング剤としては、富士シリシア（製）の「サイリシア」：合成シリカ系や水沢化学工業（製）の「ミズカシル」：合成シリカ系等が特に好ましい。

スリップ剤としては、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリルエルカアミド、オレイルパルミトアミドが特に好ましい。

防曇剤としては、（ジ）グリセリンモノ（ジ、トリ）オレート、（ジ）グリセリンモノ（ジ、トリ）ステアレート、（ジ）グリセリンモノ（ジ）パルミテート、（ジ）グリセリンモノ（ジ）ラウレートなどのグリセリン脂肪酸エステル化合物、ソルビタンラウレート、ソルビタンパルミテート、ソルビタン（トリ）ステアレート、ソルビタン（トリ）オレートなどのソルビタン脂肪酸エステル化合物、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレングリセリンモノステアレートなどのエチレンオキサイド付加物、プロピレングリコールモノラウレート、プロピレングリコールモノパルミテート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールモノオレートなどのプロピレングリコール脂肪酸エステルなどを挙げることができる。これらの防曇剤は複数用いることもできる。ラップフィルムの場合、防曇剤の使用によって、ラッピング物からの蒸気による曇りを防止でき、透視性の維持による展示商品価値を高くすることができる。

造核剤を用いる場合、造核剤の添加量は、通常、プロピレン重合体〔I〕とオレフィン系重合体からなる樹脂組成物に対して10 ppm以上であり、好ましくは10～10,000 ppmの範囲であり、より好ましくは10～5,000 ppmの範囲であり、さらに好ましくは10～2,500 ppmである。

本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムを形成する樹脂組成物は、前記特定のプロピレン重合体〔I〕とオレフィン系重合体〔II〕および必要により加えられる各種添加剤を所定量加えて、通常の方法、たとえば押出成形機、バンバリーミキサーなどの熔融混練機によりペレット化する方法で製造することができる。

このようにして得られた組成物ペレットを用いての、本発明のラップフィルムを形成する方法としては、例えば、Tダイキャスト成形法、インフレーション成形法、カレンダー成形法などが採用できる。フィルムの成形方法においては、成形樹脂温度を190～270℃程度に樹脂を加熱して押し出し、冷却して製膜する。なお、冷却方法としては空冷、水冷のどちらを採用することもできる。

本発明のラップフィルムは、無延伸フィルムでも十分にラップフィルムとしての機能を有するものである。しかしながら、必要により、公知の方法で二軸延伸することもできる。この延伸によってラップフィルムのカット性を向上させることができる。本発明のラップフィルムの厚みは通常5～40 μm、好ましくは10～20 μmの範囲であり、ラップフィルムの用途、使用形態などを考慮して適宜決定される。

一方、本発明のシュリンクフィルムは、上記のようにして得られた組成物ペレットを用い、公知の熔融押出成形方法により延伸用フィルム原反を製膜し、次いで、この原反フィルムを縦横二方向に

延伸することで得ることができる。この熔融押出製膜方法としては、一般にTダイキャスト製膜法又はインフレーション製膜法が採用され、厚みが100～700 $\mu$ m、好ましくは200～500 $\mu$ mの範囲の延伸用フィルム原反を製膜する。原反フィルムの成形方法においては、成形樹脂温度を190～270℃程度に樹脂を加熱して押し出し、冷却して製膜する。なお、冷却方法としては空冷、水冷のどちらを採用することもできる。

次いで、この延伸用フィルム原反はTダイキャスト製膜法が採用された場合は、テンター法で、インフレーション製膜法が採用された場合は、チューブラー法により縦横二方向、すなわち、二軸延伸される。この二軸延伸にあっては、テンター法の場合には、縦横二方向に同時に二軸延伸してもよいし、縦方向と横方向の延伸を別々に行う多段二軸延伸法であってもよい。なお、縦横の延伸倍率は、それぞれ1.5～20倍、好ましくは2～17倍、より好ましくは3～15倍である。延伸時の加熱条件、延伸速度などの条件は、プロピレン重合体〔I〕の各種物性、オレフィン系重合体〔II〕の各種物性、両重合体の配合割合、組成物の熔融特性、さらには延伸用フィルム原反厚み、延伸倍率などを考慮して適宜選定される。なお、本発明のシュリンクフィルムは、二軸延伸後に必要により、適度の条件で加熱処理をすることもできる。

本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムは、前記樹脂組成物からなる単層フィルムを基準とするものであるが、この樹脂組成物からなる層を少なくとも一層有する多層フィルムとすることもできる。多層フィルムとしては、本発明で用いる特定のプロピレン重合体〔I〕の要件の範囲内の多層フィルムの場合であってもよく、また、要件、組成比が同じで添加剤処方が異なる樹脂組成物か

らなる多層フィルムでもよい。

また、本発明のラップフィルム又はシュリンクフィルムを形成する樹脂組成物層と他のオレフィン系樹脂から適宜選ばれた一層以上からなる多層フィルムとすることもできる。この場合には、特定のプロピレン重合体〔I〕を含む樹脂組成物からなる層の比率は1～99%、好ましくは20～80%の範囲であり、また、この層が少なくとも片外層にくることが、本発明の特徴を生かすことができ好ましい。なお、多層フィルムの他のオレフィン系樹脂としては、前記樹脂組成物でのオレフィン系樹脂〔I〕で詳述したオレフィン系樹脂から適宜選択して用いることができる。

このようにして得られた本発明のラップフィルムは、安全性、柔軟性、ラッピング性（粘着性）、透明性、変形回復性、耐突き刺し性、カット性などが良好であると共に、廃棄焼却時の有害物質の排出がなく、地球環境にも優しいものである。したがって、本発明のラップフィルムは、食品類などの樹脂発泡トレー包装、冷蔵、冷凍、保存用として、業務用、家庭用ラップフィルムとして好適に使用することができる。

また、上記のようにして得られた本発明のシュリンクフィルムは、熱収縮性、熱融断シール性、ホットスリップ性、安全性、柔軟性、収縮包装外観性、透明性、被包装物の耐破損性などが良好であると共に、廃棄焼却時に塩素に由来する有害物質の排出がなく、地球環境にも優しいものである。したがって、本発明のシュリンクフィルムは、カップ麺などの個別食品の包装、容器入りヨーグルト、果物加工食品、乳製品などの複数一括包装、缶ビール、缶ジュースなどの複数一括包装、ノートなどの文房具など各種物品の熱収縮包装に好適に用いることができる。

次に、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されるものではない。

#### プロピレン重合体〔I〕の製造

##### (イ) 錯体の合成

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) ジルコニウムジクロライドの合成

シュレンク瓶に (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (インデン) のリチウム塩の 3.0 g (6.97 mmol) を THF 50 mL に溶解し -78℃ に冷却する。ヨードメチルトリメチルシラン 2.1 mL (14.2 mmol) をゆっくりと滴下し室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去しエーテル 50 mL を加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄する。分液後、有機相を乾燥し溶媒を除去して (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 mmol) を得た。(収率 84%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に前記で得られた (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデン) を 3.04 g (5.88 mmol) とエーテル 50 mL を入れる。-78℃ に冷却し n-BuLi (ヘキサン溶液 1.54 M) を 7.6 mL (11.7 mmol) 加えた後、室温で 12 時間攪拌する。溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン 40 mL で洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として 3.06 g (5.07 mmol) を得た。(収率 73%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz, THF- $d_6$ ) による測定の結果は、  
 $\delta$  0.04 (s, 18 H, トリメチルシリル), 0.48  
 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 1.10 (t, 6 H, メチ  
 ル), 2.59 (s, 4 H, メチレン), 3.38 (q, 4 H, メ  
 チレン), 6.2–7.7 (m, 8 H, Ar-H) であった。

窒素気流下で前記で得られたリチウム塩をトルエン 50 mL に溶  
 解する。−78℃に冷却し、ここへ予め−78℃に冷却した四塩化  
 ジルコニウム 1.2 g (5.1 mmol) のトルエン (20 mL)  
 懸濁液を滴下する。滴下後、室温で6時間攪拌する。その反応溶液  
 の溶媒を留去する。得られた残渣をジクロロメタンより再結晶化す  
 ることにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチ  
 ルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジ  
 ルコニウムジクロライドを 0.9 g (1.33 mmol) を得た。  
 (収率 26%)

$^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) による測定の結果は、  
 $\delta$  0.0 (s, 18 H, トリメチルシリル), 1.02, 1.  
 12 (s, 12 H, ジメチルシリレン), 2.51 (dd, 4 H,  
 メチレン), 7.1–7.6 (m, 8 H, Ar-H) であった。

#### (ロ) プロピレンの重合

攪拌機付き、内容積 10 リットルのステンレス製オートクレーブ  
 に  $n$ -ヘプタン 4 リットル、トリイソブチルアルミニウム 2 ミリモ  
 ル、さらに、メチルアルミノキサン (アルベマール社製) 2 ミリモ  
 ルと、前記で得た (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジ  
 メチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル)  
 ジルコニウムジクロライド 2 マイクロモルを、順次投入した。次い  
 で、水素を 0.06 MPa (gauge) まで導入し、60℃まで

温度を上昇させながら、全圧で 0.8 MPa (gauge) になるまでプロピレンガスを導入し、重合を開始した。重合中、全圧が 0.8 MPa (gauge) になるように調圧器によりプロピレンガスを連続的に供給した。温度 60 °C で、30 分間重合を行なった後、内容物を取り出し、減圧下、乾燥することにより、プロピレン重合体〔I〕を得た。

(ハ) プロピレン重合体の評価

①. ペンタッド分率の測定

前記明細書本文に記載した方法により測定した。

②. 極限粘度  $[\eta]$  の測定

(株) 離合社の VM R - 0 5 3 型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中 135 °C において測定した。

③. 昇温クロマトグラフィーにおける 25 °C 以下で溶出する成分量

以下のようにして、溶出曲線における T R E F のカラム温度 25 °C において充填剤に吸着されないで溶出する成分の量  $W_{25}$  (質量%) を求めた。

(a) 操作法

試料溶液を温度 135 °C に調節した T R E F カラムに導入し、次いで降温速度 5 °C / 時間にて徐々に 0 °C まで降温し、30 分間ホールドし、試料を充填剤に吸着させる。その後、昇温速度 40 °C / 時間にてカラムを 135 °C まで昇温し、溶出曲線を得た。

(b) 装置構成

T R E F カラム : G L サイエンス社製 シリカゲルカラム

(4.6  $\phi$  × 150 mm)

フローセル : G L サイエンス社製 光路長 1 mm K B r  
セル

送液ポンプ : センシュウ科学社製 SSC-3100ポンプ  
バルブオープン : GLサイエンス社製 MODEL 554オープン (高温型)  
TREFオープン : GLサイエンス社製  
二系列温調器 : 理学工業社製 REX-C100温調器  
検出器 : 液体クロマトグラフィー用赤外検出器  
FOXBORO社製 MIRAN 1A  
CVF  
10方バルブ : バルコ社製 電動バルブ  
: バルコ社製 500マイクロリットルループ

(c) 測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン  
試料濃度 : 7.5 g/リットル  
注入量 : 500マイクロリットル  
ポンプ流量 : 2.0ミリリットル/分  
検出波数 : 3.41  $\mu$ m  
カラム充填剤 : クロモソルブP (30~60メッシュ)  
カラム温度分布 :  $\pm 0.2$  °C以内

④. 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) の測定

GPC測定装置 : WATERS 150C  
カラム : TOSO GMHHR-H (S) HT  
検出器 : 液体クロマトグラム用RI検出器  
溶媒 : 1, 2, 4-トリクロロベンゼン  
測定温度 : 145 °C  
流速 : 1.0ミリリットル/分



試料濃度 : 2. 2 m g / ミリリットル  
注入量 : 1 6 0 マイクロリットル  
検量線 : U n i v e r s a l C a l i b r a t i o n  
解析プログラム : H T - G P C ( V e r . 1 . 0 )

#### ⑤. D S C 測定

示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製，D S C - 7）を用い、試料 1 0 m g を窒素雰囲気下 2 2 0 °C で 3 分間熔融した後、1 °C / 分で - 4 0 °C まで降温したときに得られる結晶化発熱カーブの最大ピークのピークトップを結晶化温度：T<sub>c</sub>とした。さらに、- 4 0 °C で 3 分間保持した後、1 0 °C / 分で昇温させることにより得られる融解吸熱量を ΔH とした。また、このときに得られる融解吸熱カーブの最大ピークのピークトップを融点：T<sub>m</sub>とした。

#### （ニ）プロピレン重合体〔I〕の物性

- （１）メソペンタッド分率（m m m m）：0. 4 5
- （２）〔r r r r / (1 - m m m m)〕：0. 0 4 4〔r r r r : 0. 0 2 4〕
- （３）極限粘度〔η〕：1. 5 デシリットル / g
- （４）昇温クロマトグラフィーにおける 2 5 °C 以下で溶出する成分量（W 2 5）：9 1 質量%
- （５）分子量分布（M<sub>w</sub> / M<sub>n</sub>）：2. 0
- （６）融点：8 1 °C
- （７）融解吸熱量（ΔH）：2 5 J / g
- （８）メルトフローレート（M F R : 2 3 0 °C、荷重：2 1. 1 8 N）：6 g / 1 0 分

#### 実施例 1 ~ 4

#### （イ）ペレットの製造

上記で得られたプロピレン重合体〔I〕に、フェノール系酸化防止剤：イルガノックス1010：500ppm、リン系酸化防止剤：イルガフォス168：1000ppmを添加し、単軸押出成形機（TLC35-20型、塚田樹機製作所製）を用いて、樹脂温度：200℃で押出成形してペレットを得た。

#### （ロ）ラップフィルムの製造

前記（イ）で得られたペレットと出光石油化学（株）製 IDEMITSU PP F-704NP（メルトフローレート：7g/10分）、F-734NP（メルトフローレート：6g/10分）を、表1に示す比率でドライブレンドした。次いで、田辺プラスチック機械（株）製のVS40耗押出機、及びTダイキャスト成形機を使用して厚み20μmのラップフィルムを下記製膜条件で得た。

- 製膜条件
- ・ダイ出口樹脂温度：230℃
  - ・チルロール温度：30℃
  - ・引き取り速度：18m/分

#### （ハ）ラップフィルムの評価

得られたラップフィルムを、全て温度23℃±2℃、湿度50±10%で16時間以上状態調節を行い、同じ温度、湿度下で下記項目などを評価した。評価結果を第1表に示す。

##### ①透明性（ヘーズ）

JIS K7105に準拠して測定した。

##### ②引張降伏強度・引張弾性率

JIS K7127に準拠した引張試験により測定した。

- ・クロスヘッド速度：50mm/min
- ・測定方向：マシン方向（MD方向）

##### ③ラッピング性1

ステンレス製バット（内寸法 1 2 5 × 1 8 0 × 深さ： 7 0 m m）の口を 1 6 0 × 2 2 0 m m にカットしたラップフィルムによりラッピングした。5℃で1週間放置後もフィルムが剥がれたりしないでラッピング状態が保持された場合を◎、それ以外を×として判定した。

#### ④ラッピング性 2

上記のバットの口に、短辺側から 3 0 m m、5 0 m m 離して 1 6 0 × 1 7 0 m m にカットしたラップフィルムを置き、フィルムの耳を角バットに密着させる。続いて、中央端部から順次フィルムを引き伸ばして、開口部の被覆を試みた。3 0 m m、5 0 m m 何れも成功しラッピングを完成できた場合を◎、3 0 m m のみ成功の場合を○、何れも失敗した場合を×と判定した。

#### ⑤耐突き刺し性

ラッピング性 1 と同様に角バットの口をラッピングし、続いてその中央部をゆっくりと指で突いた。角バットの底に当たるまで破れなかった場合を◎、それ以外の場合を×として判定した。

#### ⑥変形（弾性）回復性

ラッピング性 1 と同様の角バットの中央部に、一辺が 4 5 m m のサイコロを置き、ラッピング性 1 と同様な操作でラッピングを行った。次いで、フィルムの中央部を指でゆっくりと突き、底に置いたサイコロに当たったら、指をフィルムから離し、3 分後の状態を観察した。元通りに復元する場合を◎、袋状の痕が残る場合を△、破けた場合を×として判定した。

#### 比較例 1

市販のポリ塩化ビニリデン製のラップフィルム〔商品名：サランラップ R（旭化成（株）製）を実施例 1 と同様に評価した。結果を

第 1 表に示す。

第 1 表

組成比 (質量%)		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
プロピレン重合体 [I]		70	70	90	50	—
オレフィン系 重合体 [II]	F-704NP	30	—	10	50	—
	F-734NP	—	30	—	—	—
ラ ッ プ フ ィ ル ム の 評 価	ヘーズ (%)	0.3	0.3	0.5	0.6	0.3
	引張弾性率 (MPa)	130	130	70	270	1250
	引張降伏強度 (MPa)	8.3	8.0	6.4	11.4	降伏点存 在せず
	ラッピング性 1	◎	◎	◎	◎	◎
	ラッピング性 2	◎	◎	◎	○	×
	耐突き刺し性	◎	◎	◎	◎	×
	変形回復性	◎	◎	◎	◎	×

実施例 5 ～ 8 、 比較例 2 、 3

(イ) ペレットの製造

上記で得られたプロピレン重合体 [I] に、フェノール系酸化防  
止剤：イルガノックス 1010 (チバ・スペシャルティ・ケミカル  
ズ (株) 製) : 1, 000 ppm、リン系酸化防止剤：P-E P Q

(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) : 500 ppmを添加し、単軸押出成形機(TLC35-20型、塚田樹機製作所製)を用いて、樹脂温度 : 200℃で押出成形してペレットを得た。

#### (ロ) 原反フィルムの製造

前記(イ)で得られたペレットと出光石油化学(株)製 IDEMITSU PP F-300S(メルトフローレート : 3 g / 10分)、特開平10-152531号公報の実施例-1のプロピレン系ランダム共重合体 R-PP(メルトフローレート : 2.3 g / 10分、エチレン含有量 : 4.2質量%、融点 : 137.2℃)を、第2表に示す比率〔質量%〕でドライブレンドした。次いで、40mmφ押出機3台、及び50mmφ環状ダイスからなる1種3層下吹き水冷フィルム製膜装置を用いて、ダイ出口温度230℃で、厚み240μmのチューブ状の原反フィルムを製造した。

#### (ハ) 延伸シュリンクフィルムの製造

ニップロールが上下2組設置され、上下ニップロール間に予熱器、本加熱器からなる加熱炉を設けたチューブラー型同時二軸延伸製膜機を用いて、前記(ロ)で得られた原反フィルムを、100～120℃の延伸温度、延伸倍率(縦 : 6倍、横 : 5倍)で同時二軸延伸し、延伸フィルムを製造した。さらに、得られた延伸フィルムは、前記延伸装置を用い、70℃、10秒間熱処理を行いフィルム厚みが12μmのシュリンクフィルムを得た。シュリンクフィルムを下記方法で評価した、評価結果を第2表に示す。

#### (ニ) シュリンクフィルムの評価

得られたシュリンクフィルムは、全て温度23℃±2℃、湿度50±10%で16時間以上状態調節を行い、同じ温度、湿度下で下記項目を評価した。評価結果を第2表に示す。

### ①透明性（ヘーズ）

J I S K 7 1 0 5 に準拠して測定した。

### ②シュリンク包装外観

市販の矩形型即席麺（焼きそば）を少し余裕を持たせて前記で得られたシュリンクフィルムで包装し、開口部を熱溶断シールした。これをコンベアの上に置き、協和電気社製 N S - 3 5 0 型熱風循環式加熱炉内を通過させて、フィルムを収縮させた。熱収縮後の角立ち上がり部の大きさ、コーナー部の皺の発生量を目視で評価した。

### ③ホットスリップ性

前記②で得られたシュリンク包装済即席麺の加熱炉出口の包装物をお互いにくっつけた場合のブロッキングの有無、くっつけてコンベアに流したときの通過し易さにより評価した。

### ④熱収縮応力

前記②において殆ど余裕をもたせずに、シュリンクフィルムで包装した以外は同様に行い包装体を得た。次いで、目視観察し容器の変形が起こらない場合を○、それ以外を×と評価した。

なお、比較例 2 では、ポリプロピレン樹脂として、出光石油化学（株）製、I D E M I T S U P P F - 3 0 0 S 単独で製膜した。比較例 3 では、実施例 7、8 で用いた、R - P P 単独で製膜した。

第2表

組成比 (質量%)		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 2	比較例 3
プロピレン重合体 [I]		70	50	70	50	—	—
オレフィン系重合体 [II]	F-300S	30	50	—	—	100	—
	R-PP	—	—	30	50	—	100
シュリンクフィルムの評価	ヘーズ (%)	0.2	0.2	0.4	0.5	0.5	2.0
	グロス (%)	154	153	148	145	146	127
	シュリンク包装外観	良好	良好	良好	良好	不良	良好
	ホットスリップ性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	熱収縮応力	○	○	○	○	×	×

### 産業上の利用可能性

本発明のラップフィルムは、廃棄焼却時に塩素由来の塩化水素ガス、ダイオキシンなどの有毒ガス等が発生する恐れがなく、地球環境に優しく安全で、透明性、耐突き刺し性、変形回復性が現在多量に用いられていポリ塩化ビニリデン樹脂製のラッピングフィルムと同等乃至は、耐突き刺し性、変形復元性などにおいてはさらに優れた特性を有する。

また、本発明のシュリンクフィルムは、塩素を含まないため、廃棄焼却時に塩素由来の、塩化水素ガス、ダイオキシンなどの有毒ガス等の発生する恐れがなく、また、可塑剤を用いないため使用時の可塑剤の溶出によるトラブル発生もなく、安全性、地球環境に優し

い。また包装作業時の熱収縮性、低温収縮性、耐溶剤破袋性、熱溶断シール性、ホットスリップ性、および包装後の包装外観（皺の発生がなく、耳などもきれいに密着する）に優れる。さらに、従来のポリオレフィン系樹脂シュリンクフィルムよりも、透明性、光沢度のレベルが著しく高く、商品価値にすぐれたシュリンク包装体を得ることが可能になりその応用分野が一段と拡大することが期待される。



## 請求の範囲

1. 下記の (1) 及び (2) を満たすプロピレン重合体〔I〕 1 ～ 99 質量%、

(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が 0.2 ～ 0.6 である

(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と (1 - mmmm) が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

及びオレフィン系重合体〔II〕 99 ～ 1 質量%からなる樹脂組成物から形成されてなるラップフィルム。

2. プロピレン重合体〔I〕が下記の (3) を満たすプロピレン重合体である請求の範囲第 1 項記載のラップフィルム。

(3) テトラリン中 135℃にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が 1 ～ 3 デシリットル/g である

3. プロピレン重合体〔I〕が下記の (4) を満たすプロピレン重合体である請求の範囲第 1 項記載のラップフィルム。

(4) 昇温クロマトグラフィーにおける 25℃以下で溶出する成分量 (W25) が 20 ～ 100 質量%である

4. プロピレン重合体〔I〕が 2 個の架橋基を介して架橋構造を形成してなる遷移金属化合物と助触媒からなるメタロセン触媒を用いて重合されたものである請求の範囲第 1 項記載のラップフィルム。

5. オレフィン系重合体〔II〕がプロピレン系重合体である請求

の範囲第1項記載のラップフィルム。

6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する多層ラップフィルム。

7. 下記の(1)及び(2)を満たすプロピレン重合体〔I〕1～99質量%、

(1) メソペンタッド分率 (mmmm) が0.2～0.6である

(2) ラセミペンタッド分率 (rrrr) と  $(1 - mmmm)$  が下記の関係を満たす

$$[rrrr / (1 - mmmm)] \leq 0.1$$

及びオレフィン系重合体〔II〕99～1質量%からなる樹脂組成物から形成されてなる延伸シュリンクフィルム。

8. プロピレン重合体〔I〕が下記の(3)を満たすプロピレン重合体である請求の範囲第7項記載のシュリンクフィルム。

(3) テトラリン中135℃にて測定した極限粘度  $[\eta]$  が1～3デシリットル/gである

9. プロピレン重合体〔I〕が下記の(4)を満たすプロピレン重合体である請求の範囲第7項記載のシュリンクフィルム。

(4) 昇温クロマトグラフィーにおける25℃以下で溶出する成分量 (W25) が20～100質量%である

10. プロピレン重合体〔I〕が2個の架橋基を介して架橋構造を形成してなる遷移金属化合物と助触媒からなるメタロセン触媒を用

いて重合されたものである請求の範囲第 7 項記載のシュリンクフィルム。

1 1. オレフィン系重合体〔I I〕がプロピレン系重合体である請求の範囲第 7 項記載のシュリンクフィルム。

1 2. 請求の範囲第 7 項～第 1 1 項のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも 1 層有する多層シュリンクフィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04269

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, C08L23/10, B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08J5/18, C08L23/10, B32B27/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-29667 A (Kao Corporation), 02 February, 1999 (02.02.99), Claims; Par. Nos. [0012], [0013]; working example (Family: none)	1-12
PY	JP 2000-272063 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 03 October, 2000 (03.10.00), Claims; Par. No. [0001]; tables 1, 2, 3, 4, 5 (Family: none)	1-12
Y	JP 10-7816 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 13 January, 1998 (13.01.98), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	1-12
A	JP 10-25355 A (Nippon Petrochemicals Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), entire description (Family: none)	1-12
A	JP 7-329177 A (Toray Industries, Inc.), 19 December, 1995 (19.12.95), entire description (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 August, 2001 (01.08.01)

Date of mailing of the international search report

14 August, 2001 (14.08.01)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04269

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 784089 A1 (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 16 July, 1997 (16.07.97), entire description & CA 2194820 A                      & JP 9-249779 A & KR 97059249 A                    & EP 784089 B1 & KR 222141 B1                    & US 6210765 B1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08J5/18, C08L23/10, B32B27/32		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> C08J5/18, C08L23/10, B32B27/32		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-29667 A(花王株式会社)2.2月.1999(02.02.99), 【特許請求の範囲】 【0012】 【0013】 【実施例】 (ファミリーなし)	1-12
PY	JP 2000-272063 A(旭化成工業株式会社)3.10月.2000(03.10.00), 【特許請求の範囲】 【0001】 【表1】 【表2】 【表3】 【表4】 【表5】 (ファミリーなし)	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	01.08.01	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子
		4 J 9362 電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 10-7816 A(三菱化学株式会社)13.1月.1998(13.01.98), 【特許請求の範囲】 【0015】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 10-25355 A(日本石油化学株式会社)27.1月.1998(27.01.98), 全明細書 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 7-329177 A(東レ株式会社)19.12月.1995(19.12.95), 全明細書 (ファミリーなし)	1-12
A	EP 784089 A1(MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16.7月.1997(16.07.97), 全明細書 & CA 2194820 A & JP 9-249779 A & KR 97059249 A & EP 784089 B1 & KR 222141 B1 & US 6210765 B1	1-12